

明 細 書

ルツボ及びルツボを用いた単結晶の育成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、フッ化カルシウム等の光学部品材料を熔融して冷却することにより単結晶を育成するためのルツボ及びルツボを用いた単結晶の製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、フッ化カルシウムの単結晶を製造する方法として垂直ブリッジマン（以下、VBと略記する）法が知られている。VB法は、フッ化カルシウムの原料を収容したルツボをフッ化カルシウムの原料の融点前後の温度勾配を有する結晶成長装置の炉の中で垂直に移動させる方法である。言い換えると、まずルツボを上昇させることによりフッ化カルシウムの原料を熔融させて、次にルツボを徐々に降下させる（すなわち冷却する）ことにより、下部から上部に徐々に結晶化させフッ化カルシウムの単結晶を成長させる方法である。なお、ルツボを昇温させずに結晶成長装置のヒータの温度制御のみでフッ化カルシウムの原料を熔融する方法もある。
- [0003] このようなVB法で使用されるルツボとしては、例えば特許文献1に記載のルツボが挙げられる。特許文献1に記載のルツボは、シード（種子結晶）の結晶面に沿ってフッ化カルシウムを単結晶に育成するように構成されたものであり、フッ化カルシウムの原料が投入される大径の原料収容部と、原料収容部の下側に配置され、フッ化カルシウムのシードが収容される小径のシード収容部とを有しており、原料収容部とシード収容部とがテーパ状のコーン面を介し連続して形成されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明者らは、前述したルツボにおいては、ルツボ内で熔融されたフッ化カルシウムが冷却される際、多結晶または異相が発生し易く、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができないという課題があることを見出した。
- [0005] そこで、本発明は、多結晶化（異相化）を抑制し、単結晶化を助長することでフッ化

カルシウム等の光学部品材料の単結晶を容易に育成することができるルツボ及び単結晶の育成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、上記課題が以下の理由により生じることを見出した。
- [0007] 即ちルツボ内で溶融されたフッ化カルシウム等の光学部品材料が冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、ルツボ内面の微小な凹凸が核となるため多結晶または異相が発生し易くなる。また、光学部品材料が冷却により収縮する際、ルツボ内面にフッ化カルシウム等の光学部品材料が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これが起点となって結晶粒界が発生し易くなるため、多結晶または異相が発生し易くなる。
- [0008] そこで、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。
- [0009] 即ち本発明に係るルツボは、光学部品材料を溶融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、ルツボ内面の最大高さ法による表面粗さが $R_{\max}6.4s$ 以下であることを特徴とする。本明細書において、表面粗さ R_{\max} は、JIS B0601-1982の規格による値を意味する。
- [0010] 本発明に係るルツボでは、ルツボ内面の表面粗さが $R_{\max}6.4s$ 以下の平滑面となっているため、ルツボ内で溶融された光学部品材料が冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑制される。また、光学部品材料が冷却により収縮する際にルツボ内面から容易に離れるため、光学部品材料の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。その結果、光学部品材料の単結晶が容易に育成される。
- [0011] 本発明のルツボにおいて、ルツボ内面の最大高さ法による表面粗さは、 $R_{\max}3.2s$ 以下が好ましく、 $R_{\max}2.0s$ 以下がさらに好ましい。
- [0012] また、この発明のルツボにおいて、ルツボ内面が光沢を有するガラス状カーボンにより構成されていると、ルツボ内面の表面粗さとして $R_{\max}3.2s$ 以下の表面粗さが容易に得られるので好ましい。なお、この場合、ルツボ本体は、耐熱性が高く、しかも表

面の平滑性が容易に得られるカーボンを素材として構成されているのが好ましい。

[0013] また、本発明者らは、上記課題が以下の理由により生じることも見出した。

[0014] 即ち、ルツボ内で溶融された光学部品材料が冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、ルツボ内面の原料収容部の壁面とコーン面との境界の角部およびコーン面とシード収容部の壁面との境界の角部が核となるため、多結晶または異相が発生し易くなる。また光学部品材料が冷却により収縮する際、これらのルツボ内面の角部に光学部品材料が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これが起点となって結晶粒界が発生し易いため、多結晶または異相が発生し易くなり、その結果、光学部品材料の単結晶を容易に育成することができない。

[0015] そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。

即ち本発明に係るルツボは、光学部品材料を溶融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、光学部品材料の原料が収容される原料収容部と、前記シードが収容されるシード収容部との間にテーパ状のコーン面が形成され、前記原料収容部の壁面とコーン面とが凹曲面を介して滑らかに連続し、かつ、前記コーン面とシード収容部の壁面とが凸曲面を介して滑らかに連続していることを特徴とする。

[0016] 本発明に係るルツボでは、原料収容部の壁面とコーン面とが凹曲面を介して滑らかに連続し、かつ、コーン面とシード収容部の壁面とが凸曲面を介して滑らかに連続しているため、ルツボ内で溶融された光学部品材料が冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑制される。また、光学部品材料が冷却により収縮する際にルツボ内面から容易に離れるため、光学部品材料の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。その結果、光学部品材料の単結晶が容易に育成される。

[0017] 本発明のルツボにおいて、ルツボ内面の原料収容部の壁面とコーン面とシード収容部の壁面とを相互に連続する曲面の曲率半径は、原料収容部の壁面間の内径の $1/10$ 以上、好ましく $1/6$ 以上、さらに好ましくは $1/4$ 以上である。

[0018] 更に本発明者らは、上記課題が以下の理由により生じることも見出した。

- [0019] 即ち、ルツボ内で溶融された光学部品材料が冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、コーン面のコーン角度が小さ過ぎると、結晶内に残留応力や歪みが発生し、これが起点となって結晶粒界が発生し易いため、多結晶または異相が発生し易くなる。一方、コーン面のコーン角度が大き過ぎると、単結晶の育成が阻害され易く、その結果、光学部品材料の単結晶を容易に育成することができない。
- [0020] そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。
- [0021] 即ち本発明に係るルツボは、光学部品材料を溶融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、光学部品材料の原料が収容される原料収容部と、前記シードが収容されるシード収容部との間に形成されるテーパ状のコーン面のコーン角度が 95° ～ 150° の範囲に設定されていることを特徴とする。
- [0022] 本発明に係るルツボでは、コーン面のコーン角度が 95° 以上に設定されているため、ルツボ内で溶融された光学部品材料が冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、結晶内に残留応力や歪みが生じて結晶粒界が発生するのが抑制され、多結晶化(異相化)が抑制される。また、コーン部のコーン角度が 150° 以下に設定されているため、単結晶の育成が助長される。その結果、光学部品材料の単結晶が容易に育成される。
- [0023] 本発明のルツボにおいて、コーン面のコーン角度は、 105° ～ 140° の範囲に設定されているのが好ましく、 120° ～ 130° の範囲に設定されているのがさらに好ましい。
- [0024] 更に本発明者らは、上記課題が以下の理由により生じることも見出した。
- [0025] 即ちルツボ内で溶融された光学部品材料が冷却により収縮する際、ルツボ内面に光学部品材料が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これが起点となって結晶粒界が発生し易いため、多結晶または異相が発生し易くなり、その結果、光学部品材料の単結晶を容易に育成することができない。
- [0026] そこで、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。そして、本発明者等は、ルツボにより光学部品材料の単結晶を育成する実験の結果、以下のような

現象を確認した。すなわち、ルツボ内面と水滴との濡れ性が高い程、良好な単結晶が育成されることを確認した。そして、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であれば、ルツボ内面と光学部品材料の溶液との濡れ性が低くなり、良好な単結晶を育成できるとの知見を得て本発明を完成した。

[0027] すなわち、本発明に係るルツボは、光学部品材料を溶融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であることを特徴とする。

[0028] 本発明に係るルツボでは、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であってルツボ内面と光学部品材料の溶液との濡れ性が低いため、ルツボ内で溶融された光学部品材料が冷却により収縮する際、光学部品材料がルツボ内面から容易に離れるため、光学部品材料の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。その結果、光学部品材料の単結晶が容易に育成される。

[0029] 本発明のルツボにおいて、ルツボ内面と水滴との接触角は、 90° 以下が好ましく、 85° 以下がさらに好ましい。また、ルツボ内面がガラス状カーボンにより構成され、ルツボ内面を除く部分がカーボンを素材として構成されているのが好ましい。

[0030] 更に本発明者らは、上記課題が以下の理由により生じることも見出した。

[0031] 即ち、上記ルツボを用いて光学部品材料の単結晶を育成する場合、シード収容部にシード、原料収容部に光学部品材料の原料を収容したルツボを結晶成長炉内に配置し、結晶成長炉内を真空にすると共に温度勾配を形成し、ルツボを昇降させてシードの一部及び原料を溶融して冷却することにより単結晶が育成される。ここで、光学部品材料の原料の溶融時に、シードの一部のみが溶融するように温度をコントロールすることは困難であり、シードの全部が溶融する場合もある。ところが、シードの全部が溶融すると、目的の結晶方位の単結晶を得ることが困難となる。即ち目的の単結晶の歩留まりが大幅に低下する。

[0032] このため、ルツボは、支持棒を介して冷却棒に接続されており、原料の溶融時に、冷却棒によって支持棒を介してルツボが冷却され、これによりシードの底部が冷却されるようになっている。

[0033] しかしながら、上記単結晶の育成方法に使用されるルツボのシード収容部は、先端

の尖ったドリルで形成されるのが一般的であるため、シード収容部の底面が円錐状となる。一方、シードの底面は平坦面となっているのが一般的である。このため、シードをシード収容部に収容すると、シードの底面とシード収容部の底面との間に空隙ができる。その結果、原料の熔融時に、シードの底部が十分に冷却されず、シードの全体が熔融し、目的の結晶方位の単結晶を得ることが困難になる。

- [0034] そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。
- [0035] 即ち本発明は、光学部品材料を熔融して冷却することにより光学部品材料のシードの結晶面に沿って単結晶を育成するためのルツボであって、光学部品材料を原料として収容する原料収容部と、シードを収容するためのシード収容部とを有し、シード収容部の底部が、シードの端部と合致した形状を有することを特徴とする。
- [0036] このルツボによれば、シードがシード収容部に収容されると、シード収容部の底部がシードの端部と合致した形状を有するため、シード収容部の底部を構成する面とシードの端部表面との間に生じる空隙を十分に小さくすることができる。このため、このルツボの原料収容部に更に光学部品材料を原料として収容し、ルツボを介してシードの底部を冷却しながら原料を熔融する時に、シードの底部が十分に冷却される。従って、シードの全体が熔融されることが十分に防止される。
- [0037] 具体的には、上記ルツボにおいて、シードの端部が、端面と、端面に連続する側面とを有し、シード収容部の底部が、底面と、底面に連続しシードの側面に合致する壁面とを有し、端面が平坦面であり、底面が平坦面である。
- [0038] また本発明は、上記ルツボを用いて光学部品材料の単結晶を育成する単結晶の育成方法において、ルツボのシード収容部に、シードとして、シード収容部の底部と合致した形状の端部を有するシードを収容するシード収容工程と、原料収容部に光学部品用材料を原料として収容する原料収容工程と、ルツボ内の原料を熔融して冷却することによりシードの結晶面に沿って光学部品材料の単結晶を育成する育成工程とを含むことを特徴とする。
- [0039] この単結晶の育成方法によれば、ルツボのシード収容部にシードが収容されると、シード収容部の底部がシードの端部と合致した形状を有するため、シード収容部の

底部を構成する面とシードの端部表面との間に生じる空隙を十分に小さくすることができる。このため、このルツボの原料収容部に更に光学部品材料を原料として収容し、ルツボを介してシードの底部を冷却しながら原料を溶融する時に、シードの底部が十分に冷却される。従って、シードの全体が溶融されることが十分に防止される。

[0040] 更に本発明者らは、上記課題が以下の理由により生じることも見出した。

[0041] 即ち、上記ルツボを用いた場合、シード収容部内に収容されるシードの未溶融部分を種として単結晶を成長させることで、結晶方位の一定化を図ることができる。すなわち、シード収容部内のシードが全て溶融されると方位制御が全くできなくなる。一方、シード収容部の上端部近傍のシードだけが溶融された場合も、所望の結果を得ることができないことが分かっている。このような背景から、シード収容部の中間部近傍までのシードが溶融されると、その後の単結晶の育成が好適に行われることが経験的に知られている。そこで、従来、結晶成長装置のヒータの温度制御等を行い、シード収容部の中間部近傍までのシードを溶融するように調節を行っている。

[0042] しかしながら、上記単結晶の育成方法では、材料の成分の相違や結晶成長炉内の真空度、冷却水でルツボの冷却を制御している場合には冷却水の温度等により、シード収容部内のシードを常に所望の位置まで溶融することが困難であった。このため、シード収容部内のシードを所望の位置まで溶融し、所望の単結晶が得られるようにするためには、試行錯誤を繰り返さなければならなかった。

[0043] そこで、本発明者らは、更に鋭意検討を重ねた結果、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。

[0044] 即ち本発明によるルツボは、単結晶を育成するためのルツボにおいて、シードを収容する垂直方向に延びる有底のシード収容部と、単結晶の原料を収容する原料収容部であって、シード収容部の上方に配置され、シード収容部と連通する原料収容部と、シード収容部の内部温度を検出するための温度検出手段とを備えることを特徴としている。ここで、垂直方向とは鉛直方向を意味するものとする。

[0045] また、上記のルツボを用いた光学部品材料の単結晶の育成方法としては、ルツボを用意するステップと、シード収容部に光学部品材料のシードを収容するステップと、原料収容部に光学部品材料の単結晶の原料を収容するステップと、ルツボを、内部

が垂直方向に所定の温度勾配をもって加熱される結晶成長装置の炉内に配置し、ルツボを加熱して原料収容部に収容された原料及びシード収容部に収容されたシードを、上方から下方へと漸次溶融するステップと、ルツボの加熱中に温度検出手段によりシード収容部の内部温度を検出するステップと、温度検出手段により検出されたシード収容部の内部温度に基づき、シード収容部に収容されたシードの溶融部分と未溶融部分との境界位置がシード収容部の底端から所定の高さだけ上方の第1位置と、第1位置から所定の高さだけ上方の第2位置との間にあると判断された場合に、加熱を終了し、冷却を開始して単結晶を育成するステップとを含んでいる。

[0046] これによれば、温度検出手段によってシード収容部の内部温度を検出できるので、この検出された内部温度に基づいて、シード収容部に収容されたシードの溶融部分と未溶融部分との境界位置を容易に定めることができる。

[0047] 温度検出手段としては熱電対があり、熱電対がシード収容部の側面の近傍位置に配置されていることが好適である。これによって熱電対が配置された付近のシードの温度を容易に計測することができる。

[0048] また、熱電対が複数個あり、垂直方向に互いに隔離して配置されていることが好適である。これによって各熱電対の配置と、各熱電対から計測された温度とを基に、シード収容部の温度勾配を理解することができる。

[0049] ここで、2個の熱電対のうち一方が、シード収容部の深さの25〜50%に相当する高さだけシード収容部の底端の高さ位置から上方の位置に配置され、他方が、シード収容部の深さの60〜80%に相当する高さだけシード収容部の底端の高さ位置から上方の位置に配置されていることが有効である。この場合、2個の熱電対の配置に挟まれる範囲内までシードが溶融されると、その後の単結晶の育成が好適に行われる。そしてこのような状態にあるかどうかは、2個の熱電対から計測される温度の間にシードの融点が存在するかどうかで容易に判断できる。

[0050] 本発明の光学部品材料の単結晶の育成方法においては、第1位置が、シード収容部の深さの25%に相当する高さだけシード収容部の底端から上方の位置であり、第2位置が、シード収容部の深さの80%に相当する高さだけシード収容部の底端から上方の位置であることが有効である。この第1位置と第2位置との範囲内に、シード収

容部に收容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置が来たとき加熱を終了し、冷却を開始して単結晶を育成すると、未熔融部分のシードの結晶面に沿って光学部品材料の単結晶が好適に育成されるからである。

なお、上述したルツボ及びこれを用いた単結晶の育成方法は、光学部品材料がフッ化カルシウムである場合に有効である。

発明の効果

- [0051] 本発明に係るルツボでは、ルツボ内面の表面粗さが $R_{\max}6.4s$ 以下の平滑面となっていると、ルツボ内で熔融されたフッ化カルシウムが冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑制される。また、フッ化カルシウムが冷却により収縮する際にルツボ内面から容易に離れるため、フッ化カルシウムの結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。従って、本発明によれば、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができる。
- [0052] また本発明に係るルツボでは、原料收容部の壁面とコーン面とが凹曲面を介して滑らかに連続し、かつ、コーン面とシード收容部の壁面とが凸曲面を介して滑らかに連続していると、ルツボ内で熔融されたフッ化カルシウムが冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑制される。また、フッ化カルシウムが冷却により収縮する際にルツボ内面から容易に離れるため、フッ化カルシウムの結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。従って、本発明によれば、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができる。
- [0053] 更に本発明に係るルツボでは、コーン面のコーン角度が 95° 以上に設定されていると、ルツボ内で熔融されたフッ化カルシウムが冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、結晶内に残留応力や歪みが生じて結晶粒界が発生するのが抑制され、多結晶化(異相化)が抑制される。また、コーン面のコーン角度が 150° 以下に設定されているため、単結晶の成長が助長される。従って、本発明によれば、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができる。
- [0054] 更にまた本発明に係るルツボでは、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であると、ルツボ内面とフッ化カルシウムの溶液との濡れ性が低くなり、ルツボ内で熔融されたフッ化カルシウムが冷却により収縮する際、フッ化カルシウムがルツボ内面から

容易に離れるため、フッ化カルシウムの結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。従って、本発明によれば、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができる。

[0055] また本発明に係るルツボ及びルツボを用いた単結晶の育成方法によれば、光学部品材料を原料として收容する原料收容部と、シードを收容するためのシード收容部とを有し、シード收容部の底部が、シードの端部と合致した形状を有すると、シード收容部にシードを、原料收容部に原料を收容した場合において、ルツボを介してシードの底部を冷却しながら原料を溶融する時に、シードの底部が十分に冷却される。従って、シードの全体が溶融されることが十分に防止され、単結晶を容易に育成することができる。

[0056] 更に、本発明に係るルツボ及びこれを用いた単結晶の育成方法によれば、ルツボが上述したような温度検出手段を備えると、シード收容部に收容されたシードの溶融部分と未溶融部分との境界位置を容易に定めることができるので、所望のフッ化カルシウムの単結晶をより確実に育成することができる。

図面の簡単な説明

[0057] [図1]本発明の一実施形態に係るルツボを備えた真空VB炉の概略構造を示す模式図である。

[図2]図1に示した一実施形態に係るルツボの構造を示す断面図である。

[図3]図1に示したルツボを真空VB炉2内で極微速度で下降させる育成速度を1.0 mm/hとした場合に得られた結晶中の結晶方位の分布状況を示す図である。

[図4]図1に示したルツボを真空VB炉2内で極微速度で下降させる育成速度を2.0 mm/hとした場合に得られた結晶中の結晶方位の分布状況を示す図である。

[図5]本発明に係るルツボの第2実施形態におけるシード收容部の底部を示す拡大図である。

[図6]本発明の第3実施形態に係るルツボを備えた真空VB炉の概略構造を示す模式図である。

[図7]図6に示した第3実施形態に係るルツボの構造を示す断面図である。

[図8]本発明に係る実験例のルツボを備えた真空VB炉における、ルツボの位置とヒ

ータの温度と熱電対の温度との関係図である。

[図9]本発明の実験例13～20に係る結晶状態、歩留りの試験結果である。

符号の説明

- [0058] 1…ルツボ、1A…ルツボ本体、1B…蓋部材、1C…底部材、1D…原料収容部、1E…シード収容部、1F…コーン面、1H…原料収容部の壁面、1J…凹曲面、1K…シード収容部の壁面、1L…凸曲面、2…真空VB炉（結晶成長装置の炉）、2A…ヒータ、2B…シャフト、2C…真空ポンプ、2D…伝熱部材、M…フッ化カルシウム(CaF_2)の原料、S…フッ化カルシウム(CaF_2)のシード（種子結晶）、S1…シードの端面、1CA、1CB…熱電対（温度検出手段）、100…結晶成長装置。

発明を実施するための最良の形態

- [0059] 以下、図面を参照して本発明に係るルツボの実施形態を説明する。参照する図面において、図1は一実施形態に係るルツボを備えた真空VB炉の概略構造を示す模式図、図2は図1に示した一実施形態に係るルツボの構造を示す断面図である。なお、本実施形態では、シード（種子結晶）がフッ化カルシウムからなるものとして説明する。

[0060] （第1実施形態）

図1に示すように、本実施形態に係るルツボ1は、垂直ブリッジマン（以下、VBと略記する）法による単結晶育成装置としての真空VB炉2内において、ヒータ2Aの内側に配置される。ルツボ1は、シャフト2Bを介して極微速度で昇降されることにより、フッ化カルシウム(CaF_2)の原料Mを溶融して冷却し、これをフッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶からなるシード（種子結晶）Sの例えば(111)方位の結晶面に沿って単結晶に育成するためのものである。

- [0061] 真空VB炉2の内部は、真空ポンプ2Cによって 10^{-4} Pa以下に減圧され、ヒータ2Aによって例えば1400～1500℃前後に加熱される。このヒータ2Aの加熱によってシードSが溶融するのを防止するため、真空VB炉2のシャフト2Bは、冷却水循環路を構成している。

- [0062] すなわち、シャフト2Bは、内管2B1の上端が外管2B2の上端より後退した2重管で構成されており、その上端部にはキャップ状の伝熱部材2Dが嵌合固定されている。

そして、この伝熱部材2Dが後述するルツボ1の底部材1Cの中央部に接続されることにより、シードSの下部を強制冷却するように構成されている。

- [0063] ここで、図2に示すように、ルツボ1は、ルツボ本体1Aと、ルツボ本体1Aの開口部を覆う蓋部材1Bと、ルツボ本体1Bの下部に固定される底部材1Cとを備えている。ルツボ本体1Aは、耐熱性があり、かつ、内面の平滑度を高められる材料として、高純度カーボン材(C)で構成されており、その内面は、光沢を有し、フッ化カルシウム(CaF_2)の溶液との濡れ性を低くしうるガラス状カーボン(GC)でコーティングされている。
- [0064] ルツボ本体1Aには、フッ化カルシウム(CaF_2)の原料M(図1参照)などが收容される大径の原料收容部1Dが形成されている。原料收容部1Dは、円柱状の壁面1Hと、壁面1Hの底部材1C側に連続して形成される凹曲面1Jと、凹曲面1Jの底部材1C側に連続して形成されるテーパ状(ロート状)のコーン面1Fとを有している。従って、コーン面1Fは原料收容部1Dの底を構成する。また、ルツボ本体1Aから底部材1Cに亘ってその中心部には、例えば円柱状のシードS(図1参照)を收容する小径のシード收容部1Eがストレートな円形孔として形成されている。そして、原料收容部1Dとシード收容部1Eとの間には、原料收容部1Dの底を構成するテーパ状(ロート状)のコーン面1Fが形成されている。
- [0065] 一方、蓋部材1Bおよび底部材1Cも耐熱性のある高純度カーボン材で構成されている。そして、底部材1Cの下面中央部には、真空VB炉2のシャフト2Bの上端部に固定された伝熱部材2D(図1参照)を嵌合固定するための接続筒部1C1が突設されている。
- [0066] ここで、原料收容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとの境界部分には凹曲面1Jが形成され、この凹曲面1Jを介して原料收容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとが滑らかに連続している。また、コーン面1Fとシード收容部1Eの壁面1Kとの境界部分には凸曲面1Lが形成され、この凸曲面1Lを介してコーン面1Fとシード收容部1Eの壁面1Kとが滑らかに連続している。
- [0067] 原料收容部1Dの壁面1Hはストレートに形成されており、その壁面1H間の内径は、例えば250mmに設定されている。また、シード收容部1Eの内径は例えば20mmに設定されている。

- [0068] ここで、コーン面1Fのコーン角度 θ が小さ過ぎると、原料収容部1D内で育成されるフッ化カルシウム(CaF_2)の結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶または異相が発生し易い。一方、コーン面1Fのコーン角度 θ が大き過ぎると、フッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶の育成が阻害され易い。そこで、コーン面1Fのコーン角度 θ は、 $95^\circ \sim 150^\circ$ の範囲のうち最も好ましい範囲として、 $120^\circ \sim 130^\circ$ の範囲に設定されている。
- [0069] また、凹曲面1Jおよび凸曲面1Lは、曲率半径が小さ過ぎて角張っていると、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により結晶化する際、角張った凹曲面1Jおよび凸曲面1Lの部分が核となって多結晶または異相が発生し易い。加えて、フッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により収縮する際、これらの角張った凹曲面1Jおよび凸曲面1Lにフッ化カルシウム(CaF_2)が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶または異相が発生し易い。
- [0070] そこで、凹曲面1Jおよび凸曲面1Lの曲率半径は、原料収容部1Dの壁面1H間の内径(例えば250mm)の $1/10$ 以上の大きな曲率半径に設定されている。例えば、凹曲面1Jの曲率半径は60mm程度に設定され、凸曲面1Lの曲率半径は50mm程度に設定されている。
- [0071] さらに、原料収容部1Dの壁面1Hやコーン面1Fなどの表面粗さが粗いと、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により結晶化する際、壁面1Hやコーン面1Fなどの微小な凹凸が核となって多結晶または異相が発生し易い。加えて、フッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により収縮する際、壁面1Hやコーン面1Fにフッ化カルシウム(CaF_2)が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶または異相が発生し易い。
- [0072] そこで、ルツボ1において、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面は、例えば、最大高さ法による表面粗さが $R_{\text{max}}6.4\text{s}$ 以下の例えば 3.2s 以下に仕上げられている。すなわち、高純度カーボン材(C)からなるルツボ本体1Aの内面が例えば $R_{\text{max}}6.4\text{s}$ 程度に仕上げられており、その表面がガラス状カーボン(GC)によりコーティングされて $R_{\text{max}}3.2\text{s}$ 程度に仕上げられている。

- [0073] ここで、原料収容部1Dの壁面1Hやコーン面1Fなどのルツボ内面とフッ化カルシウム(CaF_2)の溶液との濡れ性が高いと、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により収縮する際、壁面1Hやコーン面1Fにフッ化カルシウム(CaF_2)が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶または異相が発生し易い。
- [0074] そして、このようにRmax3. 2s以下の表面粗さを有するガラス状カーボン(GC)で構成されたルツボ内面、すなわち、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面は、フッ化カルシウム(CaF_2)の溶液との濡れ性を低くするため、水滴との接触角が少なくとも 100° 以下の例えば 90° となっている。
- [0075] 以上のように構成されたルツボ1は、図1に示すフッ化カルシウム(CaF_2)の原料Mを溶融するため、 10^{-4}Pa 以下に減圧された真空VB炉2(図1参照)内において、 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 前後に加熱されたヒータ2Aの内側をシャフト2Bにより 10mm/h 程度の微速度で上昇され、10時間ほど上昇位置に保持される。その際、シャフト2B内を内管2B1から外管2B2へ循環する冷却水により伝熱部材2Dを介してシードSの下部が強制冷却されることにより、シードSの上部を除く部分の溶融が防止される。
- [0076] そして、このルツボ1は、溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)の原料Mを冷却してシード(種子結晶)Sの例えば(111)方位の結晶面に沿って単結晶に育成するため、シャフト2Bにより 1.5mm/h 以下の例えば 1.0mm/h 程度の極微速度で下降され、5時間ほど真空VB炉2内の下降位置に保持される。
- [0077] その後、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)は、クエンチ(熱衝撃による割れ)を防止するため、真空VB炉2のヒータ2Aをオン・オフ制御することにより、 70°C/h 以下の例えば 30°C/h 程度の冷却速度で冷却される。
- [0078] ここで、ルツボ1においては、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面が例えばRmax3. 2s程度の平滑面に仕上げられている。このため、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却によりシードSの(111)方位の結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑

制される。

- [0079] また、フッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により収縮する際にルツボ内面から容易に離れるため、フッ化カルシウム(CaF_2)の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。その結果、フッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶が容易に育成される。
- [0080] またルツボ1においては、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとが60mm程度の大きな曲率半径の凹曲面1Jを介して滑らかに連続し、コーン面1Fとシード収容部1Eの壁面1Kとが50mm程度の大きな曲率半径の凸曲面1Lを介して滑らかに連続している。すなわち、原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面が滑らかに連続して角張ったところがない。
- [0081] このため、ルツボ1においては、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却によりシードSの(111)方位の結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑制される。また、フッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により収縮する際にルツボ内面から容易に離れるため、フッ化カルシウム(CaF_2)の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。その結果、フッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶が確実に育成される。
- [0082] 更に、ルツボ1においては、ルツボ本体1Aのコーン面1Fのコーン角度 θ が小さ過ぎず、大き過ぎない $95^\circ \sim 150^\circ$ の適度の範囲のうち、 120° 以上に設定されている。このため、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却によりシードSの(111)方位の結晶面に沿って結晶化する際、結晶内に残留応力や歪みが生じて結晶粒界が発生するのが抑制され、多結晶化(異相化)が抑制される。また、コーン角度 θ が 130° 以下に設定されている。このため、フッ化カルシウム(CaF_2)が冷却によりシードSの(111)方位の結晶面に沿って結晶化する際に単結晶の育成が助長される。その結果、フッ化カルシウムの単結晶が確実に育成される。
- [0083] 更にまたルツボ1においては、ガラス状カーボン(GC)でコーティングされたルツボ本体1の内面、すなわち、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面は、水滴との接触角が例えば 90° となるよう仕上げられており、ルツボ内面とフッ化カル

シウム(CaF_2)の溶液との濡れ性が極めて低くなっている。

[0084] このため、ルツボ内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により収縮する際、フッ化カルシウム(CaF_2)がルツボ内面から容易に離れる。その結果、フッ化カルシウム(CaF_2)の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制され、フッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶が容易に育成される。

[0085] また、ルツボ本体1の内面が例えばRmax3.2s程度の平滑面に仕上げられている。このため、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却によりシードSの(111)方位の結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑制される。その結果、フッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶が容易に育成される。

[0086] また、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)は、 $70^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下の例えば $30^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度の冷却速度で冷却されるため、クエンチ(熱衝撃による割れ)が防止されて良好な単結晶に育成される。

[0087] 加えて、溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)を冷却して単結晶に育成するためにルツボ1を極微速度で下降させる速度、すなわち育成速度が $1.5\text{mm}/\text{h}$ 以下の例えば $1.0\text{mm}/\text{h}$ 程度とされているため、育成される単結晶の結晶方位は、図3に示すように安定する。なお、育成速度を $1.5\text{mm}/\text{h}$ 以上の $2\text{mm}/\text{h}$ とした場合には、図4に示すように結晶方位が分散して安定しないことが判明した。

[0088] (第2実施形態)

次に、本発明に係るルツボの第2実施形態について説明する。なお、本実施形態では、シードとして、円柱状で且つ平坦な端面を有するシードの使用に適したルツボについて説明する。図5は、シード収容部の底部を示す拡大図である。

本実施形態のルツボ1は、シード収容部1Eが、シードSと合致した形状を有すること以外は第1実施形態と同様の構成を有している。シード収容部1Eは、特に、シード収容部1Eの底部が、シードSの端部と合致した形状を有している。

[0089] シード収容部1Eの底部をこのようにシードSの端部と合致した形状とするのは、シードSをシード収容部1Eに収容した場合に、シード収容部1Eの底部を構成する面とシードSの端部表面との間の空隙を十分に小さくするためである。

- [0090] 具体的には、シードSの端部表面は、図5に示すように、平坦な端面S1と、端面S1に連続し端面S1に垂直な円柱状の側面S2とを有し、シード収容部1Eの底部を構成する面は、平坦な底面1Nと、底面1Nに連続し底面1Nに垂直な円柱状の壁面1Kとを有している。そして、壁面1Kの径は、シードSの直径とほぼ一致している。なお、シード収容部の壁面1Kは、原料収容部1Dの壁面1Hよりも小径となっている。
- [0091] 次に、上記ルツボ1を用いた光学部品材料としてのフッ化カルシウムの単結晶の育成方法について説明する。
- [0092] まずルツボ1を用意し、蓋部材1Bを取り外して、ルツボ1のシード収容部1Eにフッ化カルシウムからなるシードSを収容する(シード収容工程)。ここで、シードSとしては、形状が円柱状であってその端面が平坦なものであり、その直径がシード収容部1Eの壁面1Kの径とほぼ一致したものをを用いる。このようなシードSをシード収容部1Eに収容すると、少なくともシード収容部1Eの底部がシードSの端部と合致するようになる。このため、シードSの側面S2とシード収容部1Eの壁面1Kとの間、及び、シードSの端面S1とシード収容部1Eの底面1Nとの間に生じる空隙を十分に小さくすることができる。
- [0093] シードSをシード収容部1Eに収容した後は、フッ化カルシウムの原料Mを原料収容部1Dに収容する(原料収容工程)。
- [0094] 続いて、蓋部材1Bでルツボ本体1Aの原料収容部1Dを閉じる。
- [0095] 次に、真空VB炉2内を 10^{-4} Pa以下に減圧し、ヒータ2Aを1400〜1500℃前後に加熱する。そして、シャフト2Bにより10mm/h程度の微速度でルツボ1を上昇させ、10時間ほど上昇位置に保持する。その際、シードSの全体が溶融すると、目的の結晶方位の単結晶を得ることが困難になるため、シャフト2B内を内管2B1から外管2B2へ循環する冷却水により伝熱部材2Dを介してシードSの下部を強制冷却する。このとき、シードSの側面S2とシード収容部1Eの壁面1Kとの間、及びシード収容部1Eの底面1NとシードSの底面S1との間に空隙ができていると、この空隙は、底部材1Cを構成するカーボンに比べて熱伝導率が低いため、シード収容部1Eの底部の冷却が十分に行われなくなるが、上述したように、ルツボ1においては、シードSの側面S2とシード収容部1Eの壁面1Kとの間、及びシード収容部1Eの底面1NとシードSの底

面S1との間の空隙が十分に小さくされている。従って、シードSの底部が十分に冷却され、シードSの全体が溶融することが十分に防止される。

- [0096] フッ化カルシウムの原料Mを溶融した後は、ルツボ1を、シャフト2Bにより1.5mm/h以下の例えば1.0mm/h程度の極微速度で下降させ、5時間ほど真空VB炉2内の下降位置に保持する。これにより、溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)の原料Mを冷却してシードSの例えば(111)方位の結晶面に沿って単結晶に育成する(育成工程)。
- [0097] その後、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)は、クエンチ(熱衝撃による割れ)を防止するため、真空VB炉2のヒータ2Aをオン・オフ制御することにより、70℃/h以下の例えば30℃/h程度の冷却速度で冷却される。
- [0098] ここで、ルツボ1においては、ルツボ本体1Aの原料収容部1Dの壁面1Hから凹曲面1J、コーン面1F、凸曲面1Lを経てシード収容部1Eの壁面1Kにわたるルツボ内面が例えばRmax3.2s程度の平滑面に仕上げられている。このため、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム(CaF_2)が冷却によりシードSの(111)方位の結晶面に沿って結晶化する際、多結晶の原因となる核がルツボ内面に発生するのが抑制される。
- [0099] また、フッ化カルシウム(CaF_2)が冷却により収縮する際にルツボ内面から容易に離れるため、フッ化カルシウム(CaF_2)の結晶内に残留応力や歪みが発生するのが抑制される。その結果、フッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶が容易に育成される。
- [0100] また、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)は、70℃/h以下の例えば30℃/h程度の冷却速度で冷却されるため、クエンチ(熱衝撃による割れ)が防止されて良好な単結晶に育成される。
- [0101] 加えて、溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)を冷却して単結晶に育成するためにルツボ1を極微速度で下降させる速度、すなわち育成速度が1.5mm/h以下の例えば1.0mm/h程度とされているため、育成される単結晶の結晶方位は、図4に示すように安定する。なお、育成速度を1.5mm/h以上の2mm/hとした場合には、図5に示すように結晶方位が分散して安定しないことが判明した。
- [0102] 上記実施形態では、ルツボ1のシード収容部1Eの壁面1Kが円柱状となっているが

、壁面1Kの形状は、角柱状のシードを收容する場合には角柱状であってもよい。

- [0103] またシード收容部1Eの底面は平坦面となっているが、シード收容部の底面は平坦面に限られるものではない。シードSの端面S1が円錐状の場合には、シード收容部1Eの底面1Nも円錐状とされる。要するに、シード收容部1Eの底面1Nは、シードSをシード收容部1Eに收容した場合に、シードSの端面S1とシード收容部1Eの底面1Nとの間の空隙を十分に小さくすることができるような形状であればよい。

- [0104] (第3実施形態)

次に、本発明に係るルツボの第3実施形態について説明する。参照する図面において、図6は、本実施形態に係るルツボを備えた結晶成長装置の概略構造を示す模式図、図7は図6に示した本実施形態に係るルツボの構造を示す断面図である。

- [0105] 図6に示すように、本実施形態に係るルツボ1は、VB法による結晶成長装置100としての真空VB炉2内において、主ヒータ2AA及び副ヒータ2ABの内側に配置される。このルツボ1は、シャフト2Bを介して極微速度で上昇されることにより、フッ化カルシウムの原料Mを溶融し、その後シャフト2Bを介して極微速度で下降されることにより、原料Mを冷却して、これをフッ化カルシウムの単結晶からなるシードSの例えば(111)方位の結晶面に沿って単結晶に育成するためのものである。

- [0106] 真空VB炉2の内部は、真空ポンプ2Cによって 10^{-4} Pa以下に減圧され、真空VB炉2内の上部は主ヒータ2AAによって例えば1600℃前後に加熱される。また、真空VB炉2内の下部は副ヒータ2ABによって加熱される。この真空VB炉2のシャフト2B内には、後述するウォータジャケット1Gに連通する冷却水通路2D、2Eが形成されている。

- [0107] ここで、図7に示すように、本実施形態のルツボ1は、ルツボ本体1Aと、ルツボ本体1Aの開口部を覆う蓋部材1Bとを備えて構成されている。ルツボ本体1Aは、耐熱性があり、かつ、内面の平滑度を高め、フッ化カルシウムの原料Mとの濡れ性を低くできる材料、すなわち高純度カーボン材を素材として構成されている。また、蓋部材1Bも、耐熱性のある高純度カーボン材で構成されている。

- [0108] ルツボ本体1Aには、フッ化カルシウムの原料M(図6参照)が收容される大径の原料收容部1Dが形成されている。また、ルツボ本体1Aの中心部から底部付近にわた

って、例えば円柱状のシードS(図6参照)を収容する小径のシード収容部1Eがストレートな円形孔として形成されている。そして、原料収容部1Dとシード収容部1Eとの間には、原料収容部1Dの底を構成するコーン面1Fが形成されている。また、原料収容部1Dとシード収容部1Eとの境界面は、シード収容部1Eに挿入されたシードSの上端面とし、シードSの長さによって決まるものとする。

- [0109] ルツボ本体1Aの底部には、シード収容部1Eに収容されたシードS(図6参照)の下部を強制冷却して溶融を防止するため、シード収容部1Eの下部周辺にウォータジャケット1Gが形成されている。このウォータジャケット1Gは、シャフト2B内の冷却水通路2D、2E(図6参照)に連通して冷却水の循環路を構成している。
- [0110] ここで、原料収容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとの境界部分には凹曲面1Jが形成され、この凹曲面1Jを介して原料収容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとが滑らかに連続している。また、コーン面1Fとシード収容部1Eの壁面1Kとの間には凸曲面1Lが形成され、この凸曲面1Lを介してコーン面1Fとシード収容部1Eの壁面1Kとが滑らかに連続している。
- [0111] 原料収容部1Dの壁面1Hはストレートに形成されており、その壁面1H間の内径は、例えば250mmに設定されている。また、シード収容部1Eの内径は例えば20mmに設定されている。
- [0112] ここで、本実施形態のルツボ1においては、シード収容部の内部温度を測定する温度検出手段として、シード収容部1Eの側面の近傍位置に、熱電対1CAと熱電対1CBとが垂直方向に互いに隔離して配置されている。ここで、垂直方向とは、シード収容部1Eの延び方向と言い換えることができる。この場合、ルツボ本体1Aの素材である高純度カーボン材は多孔質構造を有しているため加工しやすく、ルツボ内の温度に影響を与えない程度の熱電対挿入用の穴を好適に開けることができる。そして、高純度カーボン材は、熱電対に通常用いられる金属と反応を有さないため、熱電対をルツボ1内に好適に設置することができる。
- [0113] このとき、熱電対1CA、1CBとしては白金ロジウム合金を用いた熱電対であることが好ましい。このような熱電対は高温での精密測定に適しており、好適にシード収容部1Eの内部温度を測定することができるからである。白金ロジウムを用いた熱電対とし

ては、例えばJIS-B型(+脚:ロジウム30%を含む白金ロジウム合金、-脚:ロジウム6%を含む白金ロジウム合金)が挙げられる。

- [0114] このような2つの熱電対によって、熱電対1CA及び熱電対1CBの設置された位置P1、P2と、熱電対1CA及び熱電対1CBから測定された温度とを基に、シード収容部1Eの温度勾配を導き出すことができ、シードSの融点を示す位置を割り出すことによって、シード収容部1EのシードSの溶融部分と未溶融部分との境界位置を容易に定めることができる。
- [0115] さらに、熱電対1CAは、シード収容部1Eの深さの25〜50%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端1Nの高さ位置P0から上方の位置(第1位置)P1に配置され、熱電対1CBが、シード収容部1Eの深さの60〜80%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端1Nの高さ位置P0から上方の位置(第2位置)P2に配置されていることが好ましい。この場合、熱電対1CA及び熱電対1CBによって温度測定されるシード収容部1Eの2箇所に挟まれた範囲内までシードが溶融されると、その後の単結晶の育成が好適に行われる。そしてこのような状態にあるかどうかは、シード収容部1Eの温度勾配を導き出さなくとも、熱電対1CA及び熱電対1CBから計測される温度の間にシードSの融点が存在するかどうかだけで容易に判断できる。
- [0116] 次に、上記ルツボ1を用いたフッ化カルシウム単結晶の育成方法について説明する。
- [0117] まずルツボ1を用意し、蓋部材1Bを取り外して、ルツボ1のシード収容部1Eにフッ化カルシウムからなるシードSを収容する。その後、フッ化カルシウムの原料Mを原料収容部1Dに収容し、蓋部材1Bでルツボ本体1Aの原料収容部1Dを閉じる。このとき、ルツボ1はシャフト2Bにより下降された状態にある。
- [0118] 次に、真空VB炉2内を 10^{-4} Pa以下に減圧し、主ヒータ2AAを1600℃前後に加熱する。そして、シャフト2Bにより10mm/h程度の微速度でルツボ1を上昇させ、10時間ほど上昇位置に保持する。
- [0119] このとき、熱電対1CA及び熱電対1CBによってシード収容部1Eの内部温度を計測し、この内部温度に基づいて、シードSの溶融部分と未溶融部分との境界位置がシード収容部1Eの底端1Nから所定の高さの範囲内にあると判断された場合に、ル

ツボ1の加熱を終了する。この所定の高さの範囲というのは、シード収容部1Eの深さの25%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端1Nから上方の第1位置P1と、シード収容部1Eの深さの80%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端1Nから上方の第2位置P2とに挟まれた範囲であることが好ましい。さらに、第1位置P1がシード収容部1Eの深さの40%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端1Nから上方にあり、第2位置P2がシード収容部1Eの深さの70%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端1Nから上方にあることがより好ましく、第1位置P1がシード収容部1Eの深さの50%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端1Nから上方にあり、第2位置P2がシード収容部1Eの深さの60%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端1Nから上方にあることが特に好ましい。これによって、未熔融部分のシードの結晶面に沿ってフッ化カルシウムの単結晶が好適に育成される状態となるからである。

[0120] ルツボ1の加熱を終了した後、続いて、ルツボ1をシャフト2Bにより1.0mm/h程度の極微速度で下降させ、5時間ほど真空VB炉2内の下降位置に保持する。これにより、熔融したフッ化カルシウムの原料Mが冷却して、シードSの例えば(111)方位の結晶面に沿って単結晶に育成し、目的のフッ化カルシウム単結晶が得られる。

[0121] 以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記第1〜第3実施形態に限定されないことは言うまでもない。

[0122] また上記第1実施形態では、ルツボ1が、以下の(i)〜(vi)の要件を全て満たしているが、上記ルツボ1は、上記(i)〜(vi)のいずれかの要件を満たしていれば、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することが可能である。

(i) ルツボ内面の最大高さ法による表面粗さが $R_{max}6.4s$ 以下であること、

(ii) フッ化カルシウムの原料が収容される原料収容部と、シードが収容されるシード収容部との間にテーパ状のコーン面が形成され、原料収容部の壁面とコーン面とが凹曲面を介して滑らかに連続し、かつ、コーン面とシード収容部の壁面とが凸曲面を介して滑らかに連続していること、

(iv) フッ化カルシウムの原料が収容される原料収容部と、シードが収容されるシード収容部との間に形成されるテーパ状のコーン面のコーン角度が 95° 〜 150° の範囲に設定されていること、

(v) ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であること、
(vi) フッ化カルシウムを原料として収容する原料収容部と、シードを収容するためのシード収容部とを有し、シード収容部の底部が、シードの端部と合致した形状を有すること。

[0123] 例えば、上記第3実施形態ではルツボ1がシャフト2Bを介して極微速度で上昇されることにより、フッ化カルシウムの原料Mを溶融しているが、あらかじめルツボ1がシャフト2Bで上昇された状態で、主ヒータ2AAを制御してルツボ1を加熱した場合も、第3実施形態と同様の作用を得ることができる。

[0124] また、上記第3実施形態において、原料収容部1Dの側面の近傍位置にさらに熱電対を配置していれば、原料収容部1D内の内部温度を計測することができ、例えば主ヒータ2AA及び副ヒータ2ABの温度調節を行い易くできる。また、ウォータジャケット1Gに温度計を配置していれば、冷却水の温度調節を容易に行うことができ、シードSの下部を冷却する温度をより一定に保つことができる。

[0125] また、上記第3実施形態において、原料収容部1Dとシード収容部1Eとの境界面が凸曲面1Lよりも下部にある場合、凸曲面1Lとシード収容部1Eの壁面1Kとに挟まれた面の近傍位置と、シード収容部1Eの壁面1Kの近傍位置にそれぞれ熱電対を配置しても、シード収容部1Eの温度勾配を導き出すことができる。

[0126] また、上記第3実施形態ではルツボ1内に熱電対を2つ配置したが、シード収容部1Eの深さの25%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端から上方の第1位置と、シード収容部1Eの深さの80%に相当する高さだけシード収容部1Eの底端から上方の第2位置とに挟まれた範囲内のシード収容部1Eの側面の近傍位置に熱電対を1つだけ配置してもよい。この場合、熱電対の温度がシードSの融点に達すると、シード収容部1EのシードSの溶融部分と未溶融部分との境界位置が熱電対の温度計測位置に達したことになるので、このときにルツボ1の加熱を終了すると、未溶融部分のシードの結晶面に沿ってフッ化カルシウムの単結晶が好適に育成される。なお、第1位置及び第2位置のより好ましい位置、特に好ましい位置は上記第3実施形態と同様である。

[0127] また上記第1～第3実施形態では、シードがフッ化カルシウムである場合について

説明しているが、本発明のルツボ及びこれを用いた単結晶の育成方法は、シードがフッ化カルシウム以外の他の光学部品材料(例えばフッ化バリウム、フッ化マグネシウム)である場合にも、適用可能である。

実験例

[0128] 以下、実験例を示す。

[0129] (実験例1〜5)

実験例1〜5として、ルツボ本体1Aの内面の表面粗さが異なり、ガラス状カーボン(GC)のコーティングの厚さが異なるルツボ1を使用して真空VB炉2によりフッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶を育成し、得られた結晶中に発生する多結晶体の発生率を測定して評価した。

[0130] 表面粗さは、島津製作所製の走査型共焦点レーザ顕微鏡OLS1100を使用した3次元形状計測により、最大高さ法によって測定した。また、多結晶体の発生率は、Edmund Industrial Optics社製のPolarer Film(色:グレー、面積:15インチ×8.5インチ、厚さ0.29mm)2枚を使用して観察した。すなわち、2枚のフィルムをフィルム面同士が平行となるように設置してフィルム間に結晶を挟み込み、フィルムの片面側から光源光を照射して反対面側から結晶を観察した。そして、結晶の角度や位置を変えて単結晶でない部分を多結晶体として計測した。最終的に多結晶部分の体積を計算し、結晶全体の体積と多結晶部分の体積の比率を多結晶体の発生率とした。そして、多結晶体の発生率が30%以下のものを◎として評価し、70%以上のものを○として評価した。

[0131] 評価結果は表1に示すとおりであり、実験例1および実験例2のように、ルツボ内面にガラス状カーボン(GC)がコーティングされていてその表面粗さがRmax3.2s程度であれば、多結晶体の発生率が30%以下となってフッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶が容易に育成されることが判明した。また、実験例3のように、ガラス状カーボン(GC)がコーティングされていなくても、ルツボ内面の表面粗さがRmax6.4s程度であれば、多結晶体の発生率が30%以下となってフッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶が容易に育成されることが判明した。

[0132] 一方、実験例4および実験例5のように、ガラス状カーボン(GC)のコーティングの

有無に拘わらず、ルツボ内面の表面粗さが $R_{max}25s$ 以下の粗面であれば、多結晶体の発生率が70%以上となることが分かった。このことから、実験例1〜3のルツボによれば、実験例4〜5のルツボに比べて、フッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶を容易に育成できることが判明した。

[表1]

	ルツボ内面の表面粗さ	GCコーティングの厚み	評価
実験例1	$R_{max}3.2s$	2.0mm	◎
実験例2	$R_{max}3.2s$	1.0mm	◎
実験例3	$R_{max}6.4s$	0mm	◎
実験例4	$R_{max}25s$	1.0mm	○
実験例5	$R_{max}50s$	0mm	○

[0133] (実験例6〜10)

実験例6〜10として、ルツボ本体1Aの内面と水滴との接触角が異なり、また、ガラス状カーボン(GC)のコーティングの厚さが異なるルツボ1を使用して真空VB炉2によりフッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶を育成し、得られた結晶中に発生する多結晶体の発生率を測定して評価した。

[0134] 接触角は、島津製作所製の走査型共焦点レーザ顕微鏡OLS1100を使用した3次元形状計測により、最大高さ法によって測定した。また、多結晶体の発生率は、Edmund Industrial Optics社製のPolarer Film(色:グレー、面積:15インチ×8.5インチ、厚さ0.29mm)2枚を使用して観察した。すなわち、2枚のフィルムをフィルム面同士が平行となるように設置してフィルム間に結晶を挟み込み、フィルムの片面側から光源光を照射して反対面側から結晶を観察した。そして、結晶の角度や位置を変えて単結晶でない部分を多結晶体として計測した。最終的に多結晶部分の体積を計算し、結晶全体の体積と多結晶部分の体積の比率を多結晶体の発生率とした。そして、多結晶体の発生率が30%以下のものを◎として評価し、70%以上のものを○として評価した。

[0135] 評価結果は表2に示すとおりであり、実験例6ー実験例8のように、ルツボ内面にガラス状カーボン(GC)が1.5mm以上の厚さでコーティングされていて、その表面の水滴との接触角が 100° 以下であれば、多結晶体の発生率が30%以下となっていた。

[0136] 一方、実験9および実験例10のように、ガラス状カーボン(GC)のコーティングの厚さが1mm以下であって、その表面の水滴との接触角が 100° を超えている場合には、多結晶体の発生率が70%以上となっていた。このことから、実験例6ー8に係るルツボによれば、実験例9及び10に係るルツボよりも、フッ化カルシウム(CaF_2)の単結晶が容易に育成されることが判明した。

[表2]

	ルツボ内面と水滴との接触角	GCコーティングの厚み	評価
実験例6	85°	2.0mm	◎
実験例7	90°	1.5mm	◎
実験例8	100°	1.5mm	◎
実験例9	107°	1.0mm	○
実験例10	127°	0mm	○

[0137] (実験例11)

まず図1に示すルツボ1を用意した。ルツボ本体1A、蓋部材1B及び底部材1Cは全て高純度カーボン(日本カーボン製高純度カーボン)で構成した。シード収容部1Eの壁面1Kは円柱状とし、その内径は20mmとした。またシード収容部1Eの底面は壁面1Kに垂直な平坦面とした。また原料収容部の壁面も円柱状とし、その内径は250mmとした。凹曲面1Jの曲率半径は60mmとし、凸曲面の曲率半径は50mmとした。更に原料収容部1Dの内面、シード収容部の内面には、含浸層厚さ1.0mmのガラス状カーボン(日清紡製ガラス状カーボンコート)をコーティングし、水滴との接触角が 90° となるようにした。

- [0138] このルツボ1において、蓋部材1Bを取り外し、ルツボ1のシード収容部1Eに、直径10mm、長さ10cmの円柱状のシードSを収容した。ここで、用いるシードSの材質はフッ化カルシウムとし、シードSの形状は、その端面が平坦なものとした。
- [0139] 次いで、フッ化カルシウムの原料Mを原料収容部1Dに収容した。続いて、蓋部材1Bでルツボ本体1Aの原料収容部1Dを閉じた。
- [0140] 次に、真空VB炉2内を 10^{-4} Pa以下に減圧し、ヒータ2Aを1400〜1500℃前後に加熱し、シャフト2Bにより10mm/h程度の微速度でルツボ1を上昇させ、10時間ほど上昇位置に保持した。その際、シャフト2B内を内管2B1から外管2B2へ循環する冷却水により伝熱部材2Dを介してシードSの下部を強制冷却した。
- [0141] フッ化カルシウムの原料Mを溶融した後は、ルツボ1を、シャフト2Bにより1.0mm/h程度の極微速度で下降させ、5時間ほど真空VB炉2内の下降位置に保持した。こうして、溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)の原料Mを冷却してシードSの(111)方位の結晶面に沿って単結晶に育成した。
- [0142] その後、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム(CaF_2)は、真空VB炉2のヒータ2Aをオン・オフ制御することにより30℃/h程度の冷却速度で冷却した。
- [0143] (実験例12)
- シード収容部1Eの底面を円錐状とした以外は実施例1と同様のルツボを用意し、このルツボを用いて実験例11と同様にしてフッ化カルシウムを単結晶に育成した。
- [0144] (結晶品質の評価)
- 実験例11及び実験例12で得られたフッ化カルシウムの単結晶について、Edmund Industrial Optics社製Polar Film(色:グレー、面積15インチ×8.5インチ、厚さ0.29mm)を2枚用いてフィルム面同士が平行になるように設置し、そのフィルム間に結晶を入れて、一方のフィルムの外側に光源を配置し、他方のフィルムの外側から結晶を観察し、結晶の角度や位置を変えて単結晶でない部分を多結晶体として計測した。最終的に多結晶部分の体積を計算し、結晶全体体積と多結晶体積の比率を多結晶体の発生率とした。その結果、実験例11の単結晶においては多結晶体の発生率が30%以下であったのに対し、実験例12の単結晶においては多結晶体の発生率が30%を超えていた。このことから、実験例11の単結晶の方が実験例12

の単結晶よりも結晶品質が優れていることが分かった。このことから、シード収容部の底面とシード収容部の底面との間の空隙をなくすることにより、良好な結晶品質の単結晶が得られることが実証された。

[0145] (実験例13)

ルツボとして、高純度カーボン製で外径 $\phi 175\text{mm}$ \times 高さ 325mm (うちシード収容部の内径 $\phi 10\text{mm}$ \times 高さ 100mm) で、シード収容部の底端から 50mm 上方、シード収容部の底端から 95mm 上方、及び、原料収容部付近の3箇所それぞれ径 $\phi 3.5\text{mm}$ \times 長さ 80mm の熱電対 (JIS-B型) を取り付けたものを用意した。

[0146] ルツボ内部が空の状態、真空VB炉内を 10^{-4}Pa 以下に減圧し、主ヒータ及び副ヒータでルツボを加熱したときのルツボの位置と熱電対の温度との関係を図8に示す。ルツボの位置12は最初、図6の位置にあり、時間とともにルツボを下降させた。主ヒータの温度10は 1500°C に維持し、副ヒータの温度11は 950°C 付近まで上昇させて、その後温度調節を行った。この場合、シード収容部の底端から 50mm 上方にある熱電対の温度13、シード収容部の底端から 95mm 上方にある熱電対の温度14、及び、原料収容部付近にある熱電対の温度15の、すなわちルツボの3箇所の温度は、主ヒータの温度10、副ヒータの温度11、及び、ルツボの位置12と相関関係を持つことが分かる。

[0147] さて、上記のルツボに、シードとして高純度フッ化カルシウム単結晶 (日立化成工業 (株) 製、直径 $\phi 10\text{mm}$ \times 長さ 100mm 、長さ方向の結晶方位 (111)) をシード収容部に収容し、さらにフッ化カルシウムの原料として高純度フッ化カルシウム粉末 (ステラケミファ (株) 製) を原料収容部内に収容した。また、フッ化カルシウムの原料には添加剤として、高純度フッ化亜鉛粉末 (ステラケミファ (株) 製) を混合させた。このとき、ルツボの位置は最も降下された状態にした。

[0148] その後、真空VB炉内を 10^{-4}Pa 以下に減圧し、主ヒータを 1500°C 前後まで加熱して、ルツボの位置を 10mm/h の速度で上昇させ、上昇位置に10時間程度保持した。このとき、熱電対で各部位の温度を計測して、シード収容部に収容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置が、シード収容部の底端から 50mm 上方の位置にきたときに主ヒータの加熱を停止し、ルツボの位置を 0.7mm/h 以下の速度で

下降させて、真空VB炉内の下降位置に5時間保持した。その後、真空VB炉内を50〜100℃/hの速度で冷却した。ルツボ内の温度が50℃以下になったら、真空VB炉内に窒素を大気圧になるまで入れ、ルツボ内の結晶を取り出した。

[0149] (実験例14〜18)

主ヒータ及び副ヒータの加熱を停止したときの、シード収容部に収容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置を、シード収容部の底端から80mm上方の位置とする以外は実験例13と同様にして、実験例14のフッ化カルシウムの結晶を得た。また、主ヒータ及び副ヒータの加熱を停止したときの、シード収容部に収容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置を、シード収容部の底端から70mm上方の位置とする以外は実験例13と同様にして、実験例15のフッ化カルシウムの結晶を得た。また、主ヒータ及び副ヒータの加熱を停止したときの、シード収容部に収容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置を、シード収容部の底端から60mm上方の位置とする以外は実験例13と同様にして、実験例16のフッ化カルシウムの結晶を得た。また、主ヒータ及び副ヒータの加熱を停止したときの、シード収容部に収容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置を、シード収容部の底端から40mm上方の位置とする以外は実験例13と同様にして、実験例17のフッ化カルシウムの結晶を得た。また、主ヒータ及び副ヒータの加熱を停止したときの、シード収容部に収容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置を、シード収容部の底端から25mm上方の位置とする以外は実験例13と同様にして、実験例18のフッ化カルシウムの結晶を得た。

[0150] (実験例19, 20)

主ヒータ及び副ヒータの加熱を停止したときの、シード収容部に収容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置を、シード収容部の底端から85mm上方の位置とする以外は実験例13と同様にして、実験例19のフッ化カルシウムの結晶を得た。また、主ヒータ及び副ヒータの加熱を停止したときの、シード収容部に収容されたシードの熔融部分と未熔融部分との境界位置を、シード収容部の底端から20mm上方の位置とする以外は実験例13と同様にして、実験例20のフッ化カルシウムの結晶を得た。

[0151] 実験例13～20のフッ化カルシウムの結晶において、各々その結晶を90° ずらした2枚の偏向フィルムで挟み、照明機で照明した場合の光の透過状態を目視で観察し、光の透過が見られないものを単結晶、透過部分があるものを多結晶と判断し、さらに切断機で円盤状(φ150mm×厚さ100mm)に加工し、鏡面研磨機で研磨した後、同様にして単結晶か多結晶かを再確認した。その後、X線ラウエ法で結晶方位を確認した。各方法の判定は、得られた結晶が多結晶である場合を不良とし、単結晶部分、すなわちシードと同じ結晶方位(111)である部分の体積が50体積%未満である場合も不良とし、試験数(10個)に対する不良個数を評価した。実験例13～20の実施条件とその結果を図9にまとめて示した。

図9より明らかなように、実験例13及び実験例16がフッ化カルシウム単結晶の歩留りが特に良好であり、実験例15及び実験例17がフッ化カルシウム単結晶の歩留りが次に良好であり、実験例14及び実験例18がフッ化カルシウム単結晶の歩留りがその次に良好であることがわかった。また、実験例19及び実験例20においては、フッ化カルシウムの結晶状態が多結晶となってしまう、単結晶を得ることができなかった。

請求の範囲

- [1] 光学部品材料を熔融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、ルツボ内面の最大高さ法による表面粗さが $R_{max}6.4s$ 以下であることを特徴とするルツボ。
- [2] 請求項1に記載のルツボであって、ルツボ内面が、光沢を有するガラス状カーボンにより構成されているルツボ。
- [3] 請求項1または2に記載のルツボであって、カーボンを素材として構成されているルツボ。
- [4] 光学部品材料を熔融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、前記光学部品材料の原料が收容される原料收容部と、前記シードが收容されるシード收容部との間にテーパ状のコーン面が形成され、前記原料收容部の壁面とコーン面とが凹曲面を介して滑らかに連続し、かつ、前記コーン面とシード收容部の壁面とが凸曲面を介して滑らかに連続していることを特徴とするルツボ。
- [5] 光学部品材料を熔融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、前記光学部品材料の原料が收容される原料收容部と、前記シードが收容されるシード收容部との間に形成されるテーパ状のコーン面のコーン角度が $95^{\circ} \sim 150^{\circ}$ の範囲に設定されていることを特徴とするルツボ。
- [6] 光学部品材料を熔融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、ルツボ内面と水滴との接触角が 100° 以下であることを特徴とするルツボ。
- [7] 請求項6に記載のルツボであって、ルツボ内面がガラス状カーボンにより構成されているルツボ。
- [8] 請求項7に記載のルツボであって、ルツボ内面を除く部分がカーボンを素材として構成されているルツボ。
- [9] 光学部品材料を熔融して冷却することにより光学部品材料のシードの結晶面に沿って単結晶を育成するためのルツボであって、
前記光学部品材料を原料として收容する原料收容部と、

- 前記シードを収容するためのシード収容部とを有し、
前記シード収容部の底部が、前記シードの端部と合致した形状を有することを特徴とするルツボ。
- [10] 前記シードの端部が、端面と、前記端面に連続する側面とを有し、
前記シード収容部の底部が、底面と、前記底面に連続し前記シードの側面に合致する壁面とによって構成され、
前記端面が平坦面であり、前記底面が平坦面である請求項9に記載のルツボ。
- [11] 前記光学部品材料がフッ化カルシウムである請求項1～10のいずれか一項に記載のルツボ。
- [12] 請求項9～11のいずれか一項に記載のルツボを用いて光学部品材料の単結晶を育成する単結晶の育成方法であって、
前記ルツボの前記シード収容部に、前記シードとして、前記シード収容部の底部と合致した形状の端部を有するシードを収容するシード収容工程と、
前記原料収容部に前記光学部品用材料を原料として収容する原料収容工程と、
前記ルツボ内の前記原料を溶融して冷却することにより前記シードの結晶面に沿って前記光学部品材料の単結晶を育成する育成工程と、
を含むことを特徴とする単結晶の育成方法。
- [13] 光学部品材料の単結晶を育成するためのルツボにおいて、
シードを収容する垂直方向に延びる有底のシード収容部と、
前記光学部品材料の単結晶の原料を収容する原料収容部であって、前記シード収容部の上方に配置され、前記シード収容部と連通する前記原料収容部と、
前記シード収容部の内部温度を検出する温度検出手段と、
を備えることを特徴とするルツボ。
- [14] 前記温度検出手段が熱電対であり、前記熱電対が前記シード収容部の壁面の近傍位置に配置されていることを特徴とする請求項13に記載のルツボ。
- [15] 前記熱電対が複数個あり、垂直方向に互いに隔離して配置されていることを特徴とする請求項14に記載のルツボ。
- [16] 2個の前記熱電対のうち一方が、前記シード収容部の深さの25～50%に相当する

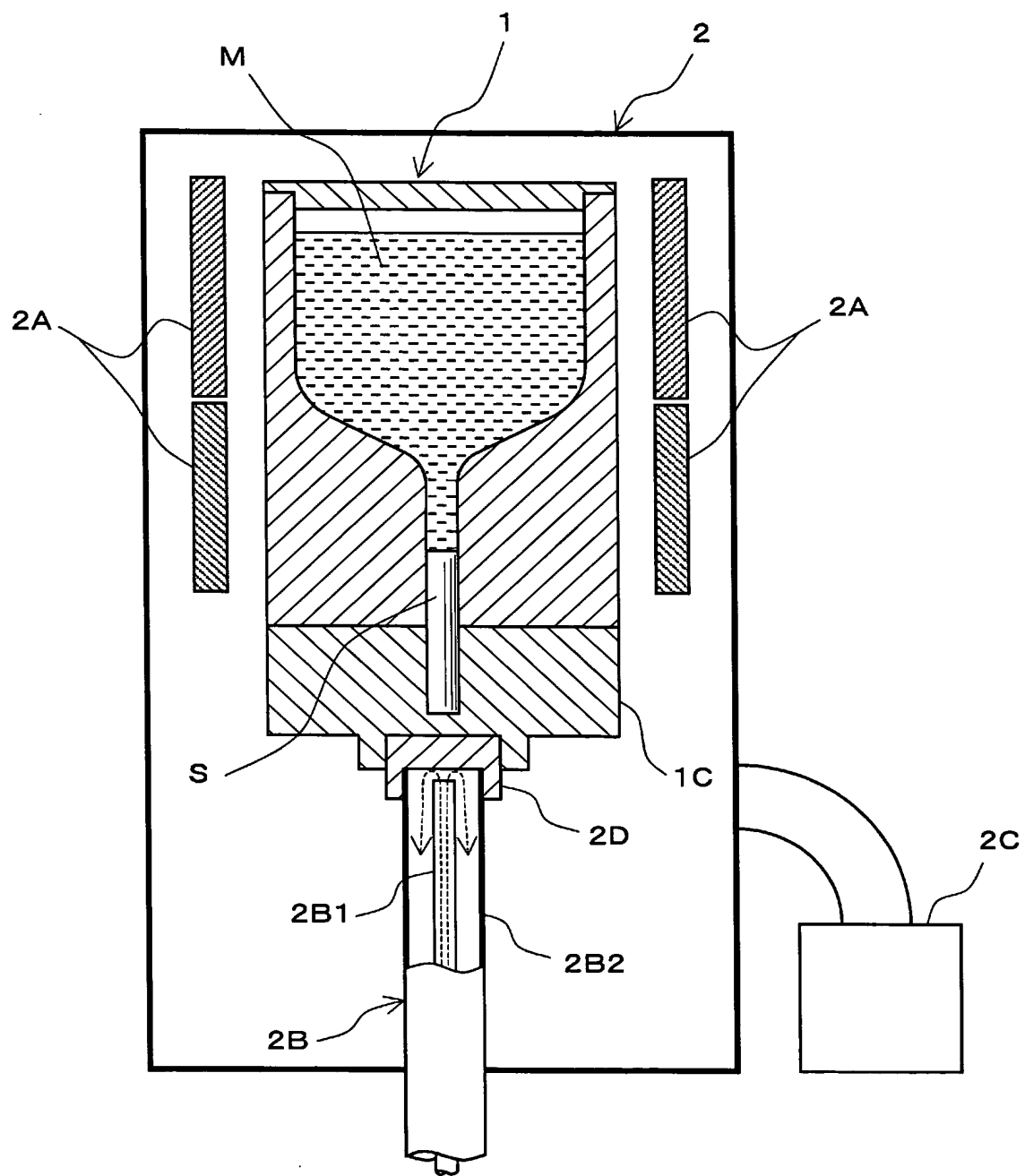
高さだけ前記シード収容部の底端の高さ位置から上方の位置に配置され、他方が、前記シード収容部の深さの60～80%に相当する高さだけ前記シード収容部の底端の高さ位置から上方の位置に配置されていることを特徴とする請求項15に記載のルツボ。

[17] 前記光学部品材料がフッ化カルシウムである請求項13～16のいずれか一項に記載のルツボ。

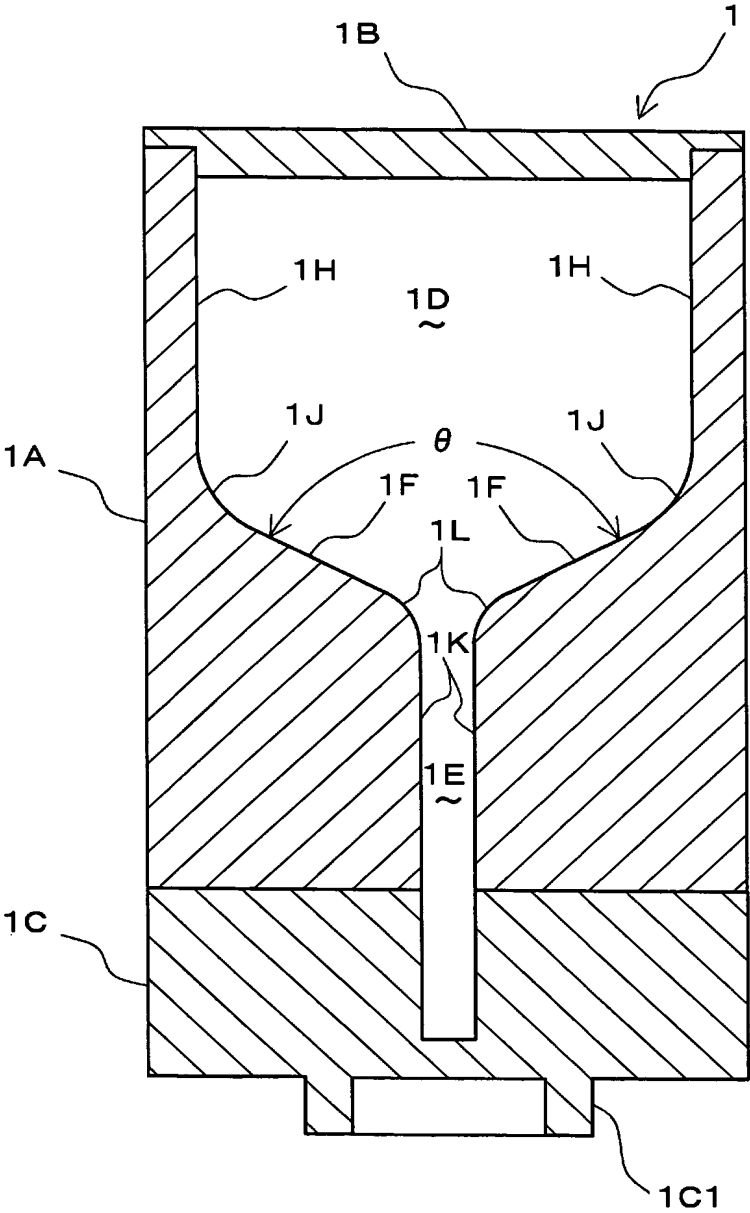
[18] 請求項13～17のいずれか1項に記載のルツボを用意するステップと、
前記シード収容部に光学部品材料のシードを収容するステップと、
前記原料収容部に前記光学部品材料の単結晶の原料を収容するステップと、
前記ルツボを、内部が垂直方向に所定の温度勾配をもって加熱される結晶成長装置の炉内に配置し、該ルツボを加熱して前記原料収容部に収容された原料及び前記シード収容部に収容されたシードを、上方から下方へと漸次溶融するステップと、
前記ルツボの加熱中に前記温度検出手段により前記シード収容部の内部温度を検出するステップと、
前記温度検出手段により検出された前記シード収容部の内部温度に基づき、前記シード収容部に収容されたシードの溶融部分と未溶融部分との境界位置が前記シード収容部の底端から所定の高さだけ上方の第1位置と、前記第1位置から所定の高さだけ上方の第2位置との間にあると判断された場合に、加熱を終了し、冷却を開始して単結晶を育成するステップと、
を含むことを特徴とする単結晶の育成方法。

[19] 前記第1位置が、前記シード収容部の深さの25%に相当する高さだけ前記シード収容部の底端から上方の位置であり、前記第2位置が、前記シード収容部の深さの80%に相当する高さだけ前記シード収容部の底端から上方の位置である請求項18に記載の単結晶の育成方法。

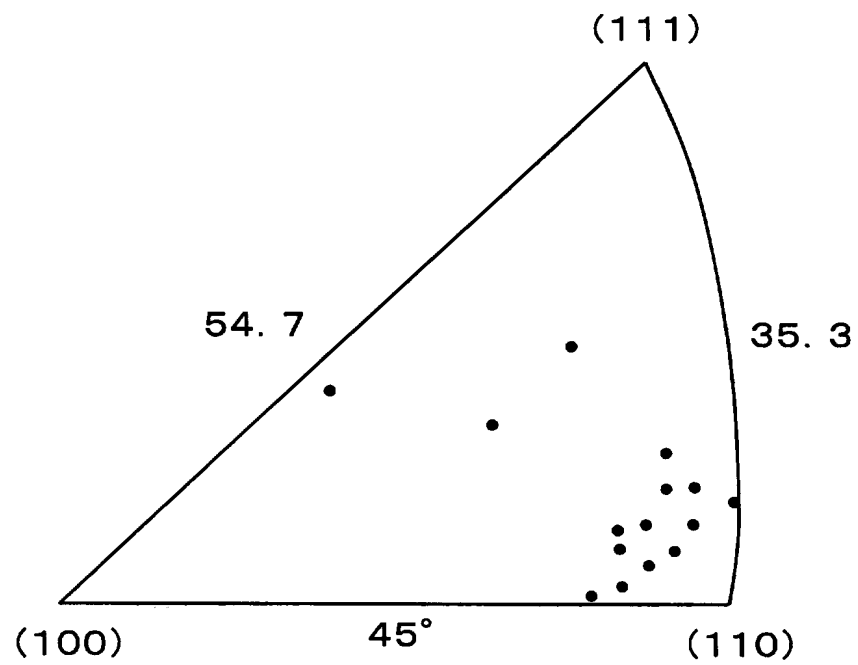
[図1]



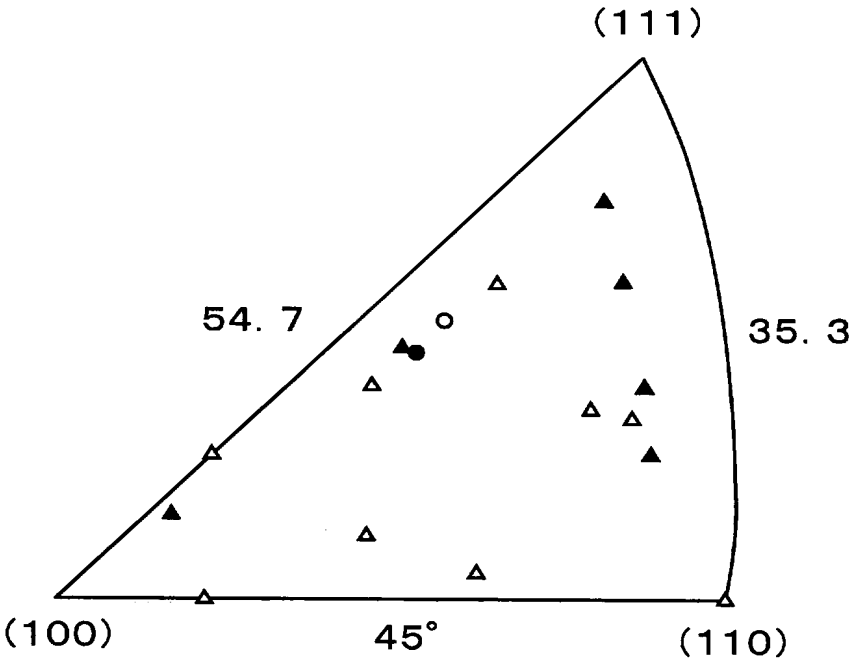
[図2]



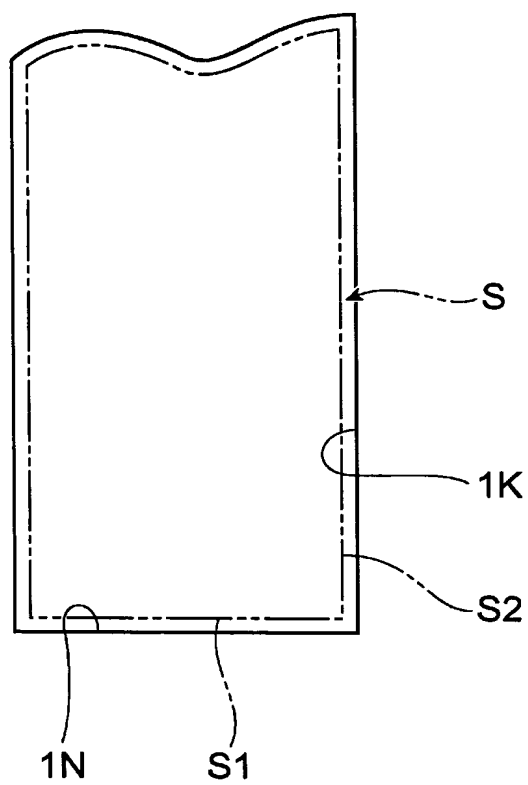
[図3]



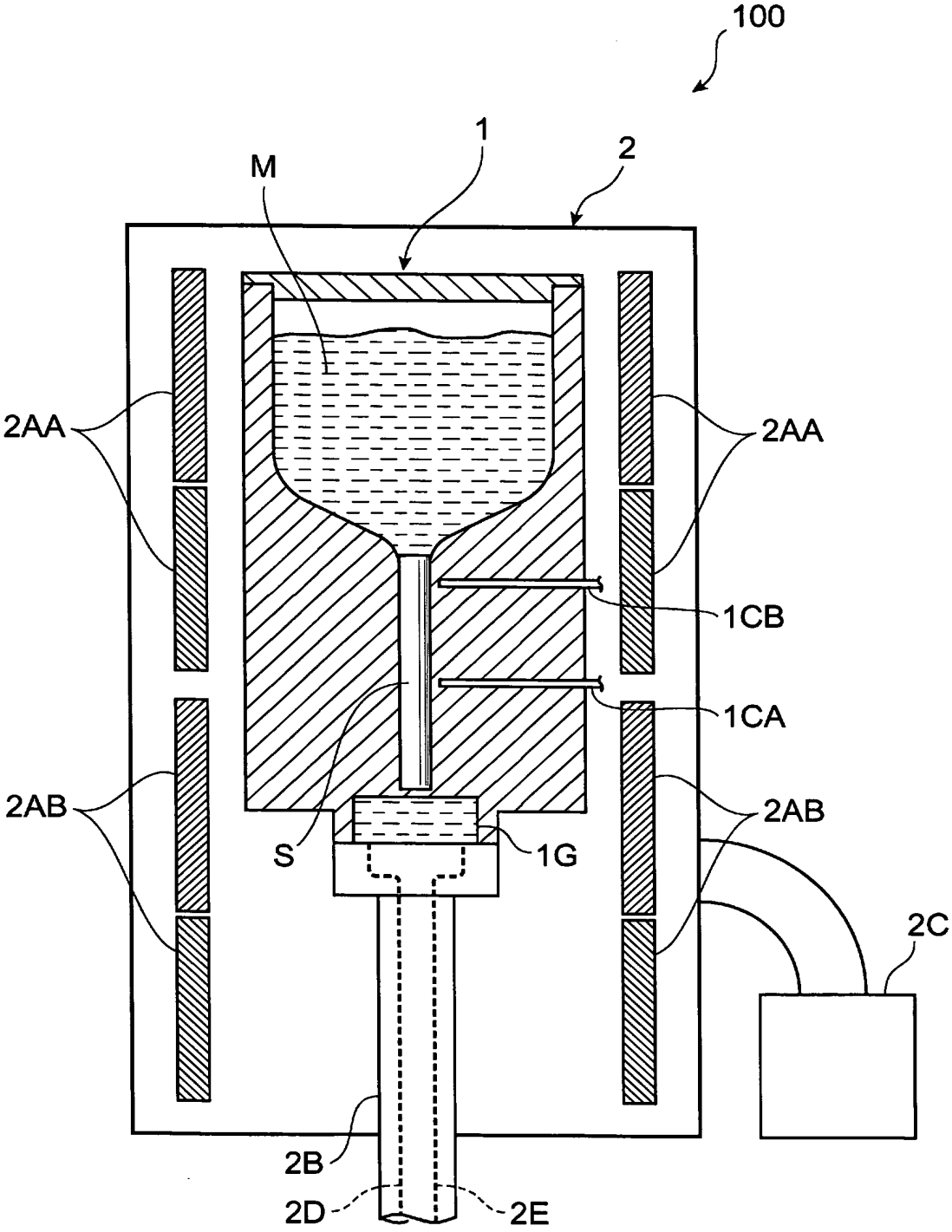
[図4]



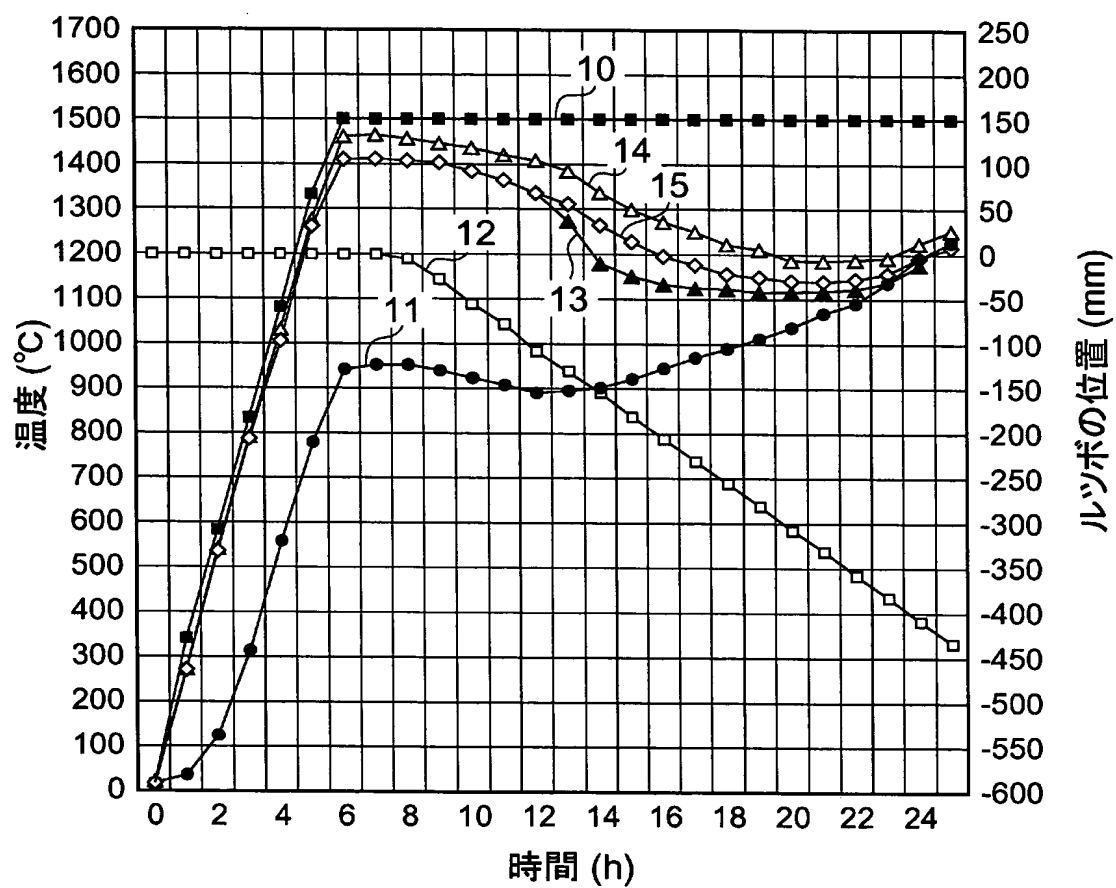
[図5]



[図6]



[図8]



[図9]

	加熱停止時の種結晶の溶 融部分と未溶融部分との 境界位置[種結晶収容部 の底端からの高さ](mm)	作製された結 晶の状態	不良個数(50 体積%未満の 数)
実験例13	50	単結晶あり	2/10
実験例14	80	単結晶あり	5/10
実験例15	70	単結晶あり	3/10
実験例16	60	単結晶あり	3/10
実験例17	40	単結晶あり	3/10
実験例18	25	単結晶あり	5/10
実験例19	85	多結晶	7/10
実験例20	20	多結晶	8/10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B11/00, C30B29/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B11/00, C30B29/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, Elsevier

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-272990 A (Ibiden Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; page 2, Par. No. [0005] to page 4, Par. No. [0011] (Family: none)	1-3 4, 5, 7-19
Y	JP 3-290390 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 December, 1991 (20.12.91), Claims; page 2, upper left column, line 19 to upper right column, line 16; Fig. 1 (Family: none)	4, 5, 9-19
X Y	JP 2002-29882 A (Shikoku Instrumentation Co., Ltd.), 29 January, 2002 (29.01.02), Claims; page 4, Par. No. [0021]; Fig. 7 & WO 2002/006569 A1	6 7, 8, 11, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 August, 2004 (30.08.04)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008624

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-265296 A (Nikon Corp.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims; page 4, Par. No. [0032] to page 5, Par. No. [0045] (Family: none)	11, 12, 17-19
Y	JP 2000-272991 A (Canon Inc.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims (Family: none)	13-19
A	JP 2002-308697 A (Nippon Steel Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; page 3, Par. No. [0010] to page 5, Par. No. [0023] (Family: none)	1-19
A	JP 57-71900 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 May, 1982 (04.05.82), Claims; page 3, right column, line 6 to page 2, upper right column, line 20 (Family: none)	1-19
A	JP 1999-199362 A (Kobe Steel, Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims; page 4, Par. No. [0023] to page 7, Par. No. [0052] (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C30B11/00, C30B29/12			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C30B11/00, C30B29/12			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2004 日本国登録実用新案公報 1994-2004 日本国実用新案登録公報 1996-2004			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, Elsevier			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2000-272990 A(イビデン株式会社), 2000.10.03, 特許請求の 範囲, 第2頁段落【0005】-第4頁段落【0011】(ファミリーなし)	1-3 4, 5, 7-19	
Y	JP 3-290390 A(信越化学工業株式会社), 1991.12.20, 特許請求 の範囲, 第2頁左上欄第19行-右上欄第16行, 第1図(ファミリーなし)	4, 5, 9-19	
X Y	JP 2002-29882 A(四国計測工業株式会社), 2002.01.29, 特許請 求の範囲, 第4頁段落【0021】, 【図7】 & WO 2002/006569 A1	6 7, 8, 11, 12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 30.08.2004		国際調査報告の発送日 14.9.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 新居田 知生 4 G 8618 電話番号 03-3581-1101 内線 6781	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-265296 A(株式会社ニコン), 1998. 10. 06, 特許請求の範囲 , 第4頁段落【0032】-第5頁段落【0045(ファミリーなし)	11, 12, 17-19
Y	JP 2000-272991 A(キャノン株式会社), 2000. 10. 03, 特許請求の 範囲(ファミリーなし)	13-19
A	JP 2002-308697 A(新日本製鐵株式会社), 2002. 10. 23, 特許請求 の範囲, 第3頁段落【0010】-第5頁段落【0023】(ファミリーなし)	1-19
A	JP 57-71900 A(住友電気工業株式会社), 1982. 05. 04, 特許請求 の範囲, 第3頁右欄第6行-第2頁右上欄第20行(ファミリーなし)	1-19
A	JP 1999-199362 A(株式会社神戸製鋼所), 1999. 07. 27, 特許請求 の範囲, 第4頁段落【0023】-第7頁段落【0052】(ファミリーなし)	1-19